PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-053723

(43) Date of publication of application: 24.02.1998

(51)Int.Cl.

CO9C 1/50 CO8K 3/04 CO8L 21/00 // CO1B 31/02

(21)Application number: 08-224682

(71)Applicant: HASEGAWA HIROSHI

(22)Date of filing:

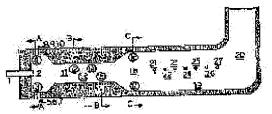
08.08.1996

(72)Inventor: HASEGAWA HIROSHI

(54) NOVEL CARBON BLACK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel carbon black improved in abrasion resistance, hysteresis characteristics, reinforcing properties and processability by specifying its nitrogen adsorption specific surface area and its aggregate size distribution index. SOLUTION: The amount of a fuel fed into a reaction chamber 11 from feed ports 2 and 3, the amount of an oxygenous gas and/or a fuel oil fed into a combustion chamber 2 from feed inlets 5-10, the amount of an oxygenous gas or feedstock oil fed into the Venturi reaction zone 11 from feed ports 12-15 and the amount of an oxygenous gas or a feedstock oil fed into the Venturi rear reaction chamber 18 from feed ports 16 and 17 are being regulated, while the position where cooling water is injected and sprayed into a reaction continuation and quenching chamber 19 is adjusted to obtain a carbon black satisfying the relationships: 0.385+ (0.0005 × N2SA)≥Z≥0.218-(0.0005 × N2SA) (wherein N2SA is the nitrogen adsorption specific surface area, and Z is the aggregate size distribution index).



Z=0 84920 × (Log. Dt., -Log. Dat(aode)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-53723

(43)公開日 平成10年(1998) 2月24日

| (51) Int.Cl. ⁶ | | 識別記号 | 庁内整理番号 | FΙ | , | | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-------------|--------|---------|--------------|----------|------------|
| C09C | 1/50 | PBF | | C 0 9 C | 1/50 | PBF | |
| C 0 8 K | 3/04 | | | C08K | 3/04 | | |
| C08L 2 | 21/00 | кст | | C08L | 21/00 | KCT | |
| // C01B 3 | 31/02 | 101 | | C 0 1 B | 31/02 | 1012 | Z |
| | | | | 審査請求 | 永龍朱 分 | 請求項の数1 | FD (全 15 頁 |
| (21)出願番号 | | 特願平8-224682 | | (71)出願人 | 5961256 | 386 | |
| | | | | | 長谷川 | 浩 | |
| (22) 出顧日 | | 平成8年(1996)8 | 月8日 | | 東京都 | 世田谷区船橋1 | -492 |
| | | | | (72)発明者 | 長谷川 | 浩 | |
| | | | | | 東京都 | 世田谷区船橋1- | -49 2 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

(54) 【発明の名称】 新規なカーボンブラック

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性とヒステリシス特性又は補強性と加工性を具備したゴム組成物用カーボンブラックの提供【解決手段】 反応帯域における原料,燃料,酸化性ガスの導入位置及び導入量を制御することにより アグリゲートサイズ分布の標準偏差に相当するZ値を窒素吸着比表面積との関係で一定範囲に調整する

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒素吸着比表面積 (N_2SA) とアグリゲートサイズ分布指数Zが下記の式で定義される範囲にあるカーボンブラック

0.385+(0.0005×N₂SA)≥Z≥0.218-(0.0005×N₂SA) ここで Zは下記の数式で定義される値である 【数 1】

Z=0.84932×{Log,D^L50-Log。Dst(mode)} 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は自動車タイヤ用 その他の自動車用部品若しくは工業用ベルト,ホース又は その他のゴム製品に配合するカーボンブラック及びそのカーボンブラックを配合したゴム組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】カーボンブラックは天然ゴム又は種々の合成ゴムに添加,配合してそれらのゴムに補強性,耐摩耗性などを付与することができるしかしゴム製品は種々の分野,製品に使用されるためにカーボンブラックの性質は製品ごとに異なり例えば自動車タイヤの場合には当該タイヤに耐摩耗性,低発熱性を有することが要求されまたその他の自動車用部品には耐久性がさらにベルト,ホース等のゴム製品一般には加工性作業性押出性などの種々異なった特性が要求されるこのためこれらの目的ゴムに使用するカーボンブラックは上記の特性を考慮して最も適切なものを選択使用する必要がある。

【0003】前記のゴム特性の各項目はゴムに配合するカーボンブラックの物理化学的特性によつて大きく影響を受けることはよく知られているカーボンブラックの基本的特性としては粒子径または比表面積,粒子同士のつながりであるストラクチャー及び表面性状が代表的なものでカーボンブラックを配合したゴム組成物の性質はこの三者の組み合わせによって左右されることが経験的に知られている。

【0004】カーボンブラックの粒子径の評価方法には電子顕微鏡による直接計測法がまた表面積の評価方法としては電子顕微鏡により撮影した投影表面積を直接計測する方法 BET法による窒素吸着比表面積(N_2 SA)又はその他の気相吸着による方法あるいはヨウ素、ジフェニルグワニジン(DPG)、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)等を含む溶液の液相吸着による方法が選択的に使用されているなお粒子径と比表面積は一般に反比例する関係にあるため粒子径が小さくなるほど比表面積が大きくなる傾向がある粒子径の小さいすなわち比表面積の大きいカーボンブラックを例えば自動車のタイヤトレッド用ゴム組成物に配合した場合にはタイヤの補強性、耐摩耗性が向上する一方で発熱性等のヒステリシス特性は増加する傾向がある。

【0005】また ストラクチャーはカーボンブラックを電子顕微鏡で観察した場合に見られる鎖状のつながり

として定義され カーボンブラックの空隙量が大きいほど鎖状の構造が発達していることが経験的に知られている関係で ストラクチャーの実用的測定としては専らあまに油のような油の吸収量を測定する方法が古くから使用され ジブチルフタレート吸収量(DBP)がJIS K6210に規定されている また近年はカーボンブラックを24,000P Si (165MPa)の圧力で4回の繰り返し圧縮処理した後にDBP吸収量を測定する いわゆる24M4 DBP (Crushed DBPともいう)がASTM D3493に規定されている ストラクチャーの構造の発達している すなわちジブチルフタレート吸収量の大きいカーボンブラックをゴムに配合すると 配合ゴム製品の押出し特性や引張強度などを向上させることができる。

【0006】またカーボンブラックは炭素100%の物質ではなく その表面に種々の官能基を有していてそれらは表面性状として表現される 表面性状の評価方法はそれらの個々の官能基を化学的に測定する方法もあるが工業的に一般に使用されている方法はpHで JIS K6201にも規定されている しかし これらのカーボンブラック特性はカーボンブラックを一つの塊として捉えたマクロ的なものであり 近年の技術進歩に伴って各種ゴム製品にも特殊な特性が要求されてきている情勢下においてはこれらの基本的特性又はその組み合わせのみから配合ゴム組成物の特性を充分に把握することは困難となってきている

【0007】そのため カーボンブラックのミクロアグ リゲート構造をストークスの原理によって光学的に測 定,解析する手法が開発され カーボンブラックのアグリ ゲートサイズのモード径 すなわちアグリゲートサイズ 分布の平均直径とアグリゲートサイズ分布の最多頻度値 の50%点における分布幅(以下『半値幅』という)の組み 合わせによってカーボンブラックの特性を特定し かか るカーボンブラックを特定のゴム種に配合した場合に配 合ゴムの物性を改善することができるという提案が多く なされている 例えば特開昭56-106936号,特開昭57-10 8163号, 特開平2-34643号, 特開平3-281549号等はカー ボンブラックの比表面積又は粒子径特性及びストラクチ ャー特性等を何らかの方法で特定してアグリゲートサイ ズモード径と半値幅を一定の範囲に限定するという提案 であり また特開昭62-104850号,特開昭62-277443号, 特開平3-111455号,特開平6-506870号,特開平6-93136 号,特開平6-93137号などのようにカーボンブラックの アグリゲートサイズ分布の半値幅とアグリゲートサイズ モード径の比を一定範囲に限定するという提案 さらに 特開昭59-47263号,特開昭62-30137号,特開平1-20136 7号, 特開平2-11664号, 特開平3-227343号のようにカー ボンブラックのアグリゲートサイズモード径などを他の カーボンブラック特性との組み合わせで表現した提案等 の種々のものがある

[0008]

【発明が解決しようとする課題】しかし カーボンブラックのアグリゲートサイズモード径と半値幅の関係を一律に定めただけでは アグリゲートサイズモード径と半値幅のいずれかの値が変化した場合には他方の値も変化するため 例えば半値幅の分布が狭いといっても アグリゲートサイズモード径が小さくなったためか又は分布自体が狭くなったのか区別がつかないことになる したがってこの区別を明確にしてカーボンブラックの特性を特定するためには このアグリゲートサイズ分布が近似的に対数正規分布に従うことを利用して その標準偏差に相当する一定の因数を導入し アグリゲートサイズモード径と半値幅の関係を表現することが有効な手段となってくる

[0009]

【課題を解決するための手段】ここでいう因数Zは凝集体分布曲線における標準偏差に相当するものでかかる因数を導入してアグリゲートサイズモード径と半値幅の関係を調べてみるとタイヤのトレッド部分のゴム組成物用途に使用される比表面積の比較的大きいカーボンブラックとタイヤのトレッド以外の部分すなわちカーカス部分やその他の自動車部品用途のゴム組成物に使用される比表面積の比較的小さいカーボンブラックの場合の両者において因数Zをカーボンブラックの比表面積(№2SA)との関係において一定の数式で表現することとした場合にカーボンブラックを配合したゴム組成物に従来のカーボンブラックでは達成不可能であった新たな特性を付与することができることを見い出した

【0010】現在 ゴム配合用に使用されているカーボ ンブラックは主にオイルファーネス法で製造されてい て 芳香族系の液状油を不完全燃焼させて得られる煤状 物で 10~100nm個の炭素原子が結合して単位粒子とな り さらにこれらの単位炭素粒子が互いに融合してスト ラクチャーを形成しているものと考えられ カーボンブ ラックをゴムに配合した場合には最小分散単位であるア グリゲートとして存在していることがカーボンブラック を配合したゴムの電子顕微鏡写真等で確認されている このアグリゲートサイズの測定は 従来は充分に液体中 に分散したカーボンブラックの電子顕微鏡写真を撮影 し その形状を分類,計測するという方法でアグリゲート の大きさの測定が行われたこともあった しかし カーボ ンブラックの個々のアグリゲートの形状が不規則である ために定量的に評価するのは容易ではないため カーボ ンブラックの評価手法として実用的ではなかった

【0011】そのため超音波を使用してカーボンブラックを一定の溶媒中に均一に分散させて この分散溶液に遠心力を作用させるとアグリゲートサイズが大きいほど 早く沈降するというストークスの原理を応用した遠心沈降法による解析手法が開発され 実用に供されるようになっている アグリゲートサイズの測定は具体的には経過時間ごとにある一定点を通過するアグリゲートの量を

吸光度として連続的に測定し 経過時間と吸光度の関係 曲線を求めることにより行われる 経過時間はストーク スの法則に基づいてアグリゲートの大きさに換算することができ 吸光度はそのアグリゲートの大きさの分布を 表すことになる この測定曲線の一例を図1に示すが この測定曲線を用いてカーボンブラックアグリゲートサイズのストークス相当径は以下の数式によるKによって算出される。

[0012]

【数2】

d = K/ t

この数式においてdはアグリゲートのストークス相当径 (nm)を tはアグリゲートの沈降に要する経過時間を またKは測定条件により決定される定数である。

[0013]

【発明の実施の形態】この測定法で求められたアグリゲートの大きさを自然対数を底として表した数値を横軸に吸光度すなわちアグリゲートサイズの分布量を縦軸にして表した場合 ほぼ図1に示すように この分布曲線は対数正規分布を示すことが確かめられている この図1の測定曲線において最大吸光度Apに達するまでに要する時間をTpとし、Apの50% すなわち最大吸光度の50%に相当する吸光度に到達するまでに要する時間をTnおよびTsとすると

【数2】によって換算されたカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径は図2ではそれぞれDst(mode),

【数3】

D" 50

及び

【数4】

Ds so

に対応している ただしここでTn<Tsである なおここで カーボンブラックのアグリゲートサイズ指数は

【数5】

$0.84932 \times \text{Log.}[D^{L}_{50}/\text{Dst}(\text{mode})]$

で定義される

【0014】カーボンブラックの最大頻度ストークス径は通常アグリゲートサイズ分布曲線における極大値を示すときの値であるが分布曲線が正規分布に近似していると仮定するとその平均値に相当することになり図2におけるDst (mode)で表示される従ってこのDst (mode)が大きければカーボンブラックの粒子径は大きくなる傾向がありかかるカーボンブラックを配合したゴムは高い反発弾性を示す一方で耐摩耗性は低下するという傾向にある

【0015】そのために通常の市販カーボンブラックにおいては反発弾性で代表される動的特性はDst(mode)と比例する傾向がある一方で 耐摩耗性はDst(mode)と反比例する傾向にあるので 反発弾性と耐摩耗性を兼備させることはDst(mode)の大きさの制御のみではほとんど不

可能であり さらにアグリゲートサイズを遠心沈降分析 法で評価した場合 アグリゲートの最大頻度値であるDst (mode)値とその分布 すなわち通常は図2に表示するよう に

【数6】

 $ADst = D^{L}_{50} - D^{s}_{50}$

で評価される値との関係においてその一方の値,例えば 【数3】が大きくなると

【数4】の数値も大きくなるので 本来の意味で本発明 でいうところの代表値Dst(mode)に対して分布がどのよ うに変化したかを評価することも不可能である

【0016】この問題点を解決するために例えば特開昭62-129324号,特開昭63-301243号のように性能の異なるカーボンブラックを数種類混合して このような混合カーボンブラックをゴムに配合して所望の性能を発揮させる方法もあるが ゴム配合作業工程における作業性,ゴム製品の加工性,加硫性等のすべての要件に適合したカーボンブラックを得ることは不可能に近く また現実的でもない

【0017】このため本発明者等は単一製品のカーボンブラックを配合したゴム組成物の動的特性に対するアグリゲートサイズの影響に関して最多頻度アグリゲートサイズよりも大きいアグリゲートの大きさが 上述した反発弾性と耐摩耗性の両者を同時に向上させるという二律背反の条件を解決する重要な要因となっていることを実験的に確認し

【数1】で定義される数値Zを導入することによって問題を解決した ここでZという因子を導入した理由は カーボンブラックのアグリゲート分布のストークス式で得られる相当径Dの対数(底は自然対数のe)を縦軸に 吸光度を横軸にとって図示すると 図1のように頻度分布曲線はほぼ対数正規分布に近い分布曲線になる。しかし図2に示すように

【数7】

ADst

の値の大小関係だけでは必ずしも頻度曲線のパターンを 特定することはできない この理由は正規分布の確率密 度関数は一般に

【数8】

 $f(x) = [(1/\sqrt{2\pi\sigma}) \times \exp\{-(X-\mu)^2/2\sigma^2\}]$ (ここで μ は母平均値, σ は母標準偏差である)

によって定義され 頻度分布曲線のパターンは標準偏差 の値によって変わるからである したがって頻度分布曲 線のパターンを決定するためには標準偏差又はその類似 の因子を導入してやる必要がある

【OO18】この問題を解決するため 最多頻度アグリゲートサイズ値であるDst(mode)値及びDst(mode)値よりも大きいアグリゲートサイズ側であってDst(mode)の50%の頻度値を有するアグリゲートサイズ値である

【数3】で定義される2つの値から計算されるアグリゲートサイズ分布指数Zを カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA)との関係で一定範囲に限定することにより タイヤトレッド部分に使用される比較的比表面積の大きい いわゆるハード系カーボンブラックにおいては従来の同級品のカーボンブラックの反発弾性を維持しながら高い耐摩耗性を付与することができ 一方タイヤカーカスや自動車部品用に使用されるいわゆるソフト系のカーボンブラックにおいては従来の同級品のカーボンブラックを配合したゴム製品に高い補強性と良好な押出特性を付与することができることを見い出した。

【0019】本発明は前述したようにカーボンブラックアグリゲートの自然対数と吸光度、すなわちカーボンブラックアグリゲート出現頻度がほぼ正規分布を示すことを利用し Dst (mode)と

【数3】の数値を用いてその分布の標準偏差と近い意味を持つアグリゲート分布指数Zを定義することにより分布状態を評価するという全く新しい概念を導入することが本発明の基礎となっているのでありこのZが導入されたことにより分布の形状がどのようになっているかを判断できる基準が初めて得られたのであるこのZという評価基準を定義することにより単に

【数7】の値が大きくなったとしてもDst(mode)との関係であるZの値としては逆に小さくなっているというなどの評価ができる。ここで『その分布の標準偏差と近い意味を持つ』としたのは対数正規分布の一般式における幾何平均径は分布が完全対称形であればDst(mode)径と一致するが分布曲線は完全対称形ではないので他の中心値を示す代表値である最多頻度値を与えるモード値のDst(mode)を使用していることとまた標準偏差を評価する分布曲線が完全対称形ではないのでDst(mode)よりも大きい側の片方の分布曲線のみを使用しているためである

【0020】ここで Zという因数を導入するための計算方法について簡単に説明しておくと以下のようになるいまカーボンブラックのアグリゲート分布が対数正規分布になっていると仮定した場合には確率密度関数をF(d)で表すと以下のような式になる

[0021]

【数9】

 $F(d) = \{ \sum n / (\text{Log}_{\bullet} \sigma \, g \times \sqrt{2\pi}) \}$

×exp(-0.5(Log.d-Log.dg)/Log.σg)² ここで、dg:幾何平均径,d:測定値,σg:幾何標準偏差 Σn/(Log.σg×√2π:係数である。

ここにおいて式中の係数をAとし 測定値dが幾何平均値d gであるとしたときの確率密度関数F(dg)を求めると以下のようになる

[0022]

【数10】

 $F(dg) = h \times \exp \{-0.5(\log_{\bullet}d - \log_{\bullet}dg)/\log_{\bullet}\sigma g\}^{2}$ $= h \times \exp(0)$ = 0

F(dg)すなわちAはこの密度関数における最大値を示すことになる

ここでさらにF(d)が0.5Aとなる点での測定値をdzとすると次式のようになる

[0023]

【数11】

F(dz) = 0.5A

 $A \times \exp(\log_e dz - \log_e dg) / \log_e \sigma g$ ²

【0024】この式の両辺をAで除し 対数をとると以下 に示す式が導かれる

[0025]

【数12】

 $Log.0.5 = -0.5(Log.dz - Log.dg)/Log.\sigmag$ ² 【数13】

Log_e σ g = (Log_edz - Log_edg)/ $\sqrt{-2 \times \text{Log}_e 0.5}$ = 0.84932 × (Log_edz - Log_edg)

ここで

【数2】と図2を対比して dgの代わりに他の代表値である 分布の最多頻度値Apを与えるととともに ストークス 径Dst(mode),またDst(mode)よりも大きい側にあり 最大 頻度の50%となるストークス径を

【数4】とすると dgはほぼDst(mode)に等しく dzはほぼ

【数4】に また

【数13】はほぼZとみなすことができるので

【数1】が定義されることになる

【0026】本発明者らが 多くの市販されているカーボンブラックについてZ値とカーボンブラックの窒素吸着比表面積との関係を調べてみると いずれもこの関係式の範囲から外れているために 例えばタイヤトレッド用に使用されるいわゆるハード系カーボンブラックでは反発弾性と耐摩耗性という二律背反性の兼備という条件を満足することはできず またタイヤトレッド部以外の用途 例えば自動車部品用途に使用されるカーボンブラックにおいては補強性と押出特性の両者が均衡していない

【0027】本発明において そのアグリゲート分布指数Zをカーボンブラックの窒素吸着比表面積との関係において一定範囲に限定することにより ほぼ同等の窒素吸着比表面積およびDBP吸収量を有するカーボンブラックと比較して タイヤトレッド用カーボンブラック すなわちいわゆるハード系カーボンブラックにおいては反発弾性を同レベルに維持しながら耐摩耗性を大幅に向上さ

せることが可能であり またタイヤトレッド用途以外のカーボンブラックにおいては 補強性を同等レベルに維持しつつ押出特性を向上させることができる。すなわち ハード系カーボンブラックにおいては耐摩耗性と反発弾性の両性能を兼備したカーボンブラックが またソフト系カーボンブラックにおいては補強性と押出特性の両性能を兼備したカーボンブラックを容易に製造することが可能となる。

[0028]

【実施例】以下に本発明カーボンブラックの製造例を示すが オイルファーネス法カーボンブラックの製造は一般に円筒形状のカーボンブラック製造装置の軸方向又は接線方向に燃料を導入して燃焼させ この高温燃焼ガス流を反応帯域へ移動させながら高温ガス流中に炭化水素原料を噴霧し 前記原料油の不完全燃焼化によりカーボンブラック生成反応を惹起せしめ このようにして得られたカーボンブラック懸濁ガス流を急速冷却して反応を停止させ サイクロン,バッグフィルター等の捕集装置を通過させてカーボンブラックを回収し 造粒,乾燥工程を経る一連の工程からなる

製造装置内に噴霧される炭化水素原料油をカーボンブラックに変換するのに必要な熱量は炭化水素原料油の部分的燃焼によって供給されるのは避けられないが そのほとんどは燃料の燃焼熱によって補給される

【0029】本発明に使用するカーボンブラック製造装置も基本的にはこの構成に従うが以下のような特徴を有しているすなわちガス状炭化水素原料又は液体状炭化水素原料を同一の燃焼室内で利用できかつカーボンブラック生成反応系外の空間内で完全燃焼せしめこの高温ガス流の包含する熱量をカーボンブラック生成反応に効率的に寄与できるようにした製造装置であって燃焼室前面に接線方向位置に中心軸を有する酸素含有ガス導入孔と燃料導入孔を併有する二流体バーナー1を有しこの二流体バーナーとは別個の独立した少なくとも2個の燃料流体導入孔3,4を設置し酸素含有ガスを前記燃料導入孔に導入して燃料流体との流動方向を相違させることにより前記二流体の混合効率を著しく向上させ炭化水素原料油を導入する時点では燃料の完全燃焼化が達成できるように構成されている

【0030】また本発明の製造装置はカーボンブラック生成反応室前半部分に前記の燃料流体導入孔3,4に加えて少なくとも2個以上の酸素含有ガス及び/又は燃料流体の導入用導管5,6,7,8,9,10を設けて前記導管への各流体の導入割合及び速度を変更することによりカーボンブラックのアグリゲートサイズ分布の調整を容易に制御できる構造になっている本発明の装置について具体的に説明すると図3のように内径450mm 長さ300mmの円筒形状であって該円筒の中心部に軸方向に向かって設置した水冷ジャケット付ガイドで固定された二流体バーナー1を有する燃焼室2と前記燃焼室前半部分において設置さ

れた接線方向に中心軸を有し 内径100mmの2個の第1の酸素含有ガス導入孔3及び4と 前記第1の酸素含有ガス導入孔とは独立した内径25mmの6個の放射状の第2の燃料導入孔及び/又は酸素含有ガス導入孔5,6,7,8,9及び10を設けている なおこの燃料導入孔及び/又は酸素含有ガス導入孔は図4に示すような構造からなっている

【0031】酸素含有ガスと燃料流体は異なる導入方向でかつ独立した流れとして燃焼室2内に導入されるがこの流通方向の相違と独立性は酸素含有ガスと燃料流体との混合効率を著しく高めて燃焼速度の向上をもたらしアグリゲートサイズ分布の調整に寄与するまた酸素含有ガス導入孔に近接した燃料流体導入孔から導入された燃料流体は酸素含有ガスと効果的に混合され燃焼しながら旋回方向の下流側にある燃料流体導入管から導入された燃料流体の混合を促進するとともにその火炎伝播効果により燃料流体の完全燃焼化を短時間のうちに順次達成できる

【0032】このような構造にすることにより 燃焼室2 の大きさをあまり大きくすることなく燃焼室前頭部で燃 料の完全燃焼が完結するため 種々の特性を有する燃料 及び原料種とその導入量に応じて 燃料流体導入孔数及 び導入量を容易に変更でき 燃焼室2における燃料負荷率 (単位体積当たりの発生熱量)の制御が容易になり この 点からもアグリゲートサイズ分布の調節に有効である さらに本発明で使用する装置は前記燃焼室に連結した25 Omnの最狭内径であって 長さ255mmのベンチュリ部を有 する反応帯11と 前記ベンチュリ部の上流側すなわち狭 径収斂部分において 第1の酸化性ガス導入孔の旋回方向 に対して順方向(正接)又は逆方向(逆接)で導入できるよ うに設けた同一断面の上下端を通り 図5の12,13,14,15 で示される内径40mmの少なくとも2組の第2の酸素含有ガ スおよび/又は原料導入孔と ベンチュリー部の後部反応 帯域18に設置した図6の16,17で示される内径40mmの1組 の第3の酸素含有ガス及び/又は原料導入孔が設置され これら第3の導入孔の下流側の反応終了帯域19に冷却水 圧入噴霧導入孔21,22,23,24,25,26,27を設置した内径50 0mm,長さ400mmの反応継続域とからなり 全体が耐火物で 被覆されている なお反応終了帯域19の後部は連結管20 によりバッグフィルター等の捕集装置(図示しない)に接 続している

【0033】なお本装置においてはアグリゲートサイズ 分布の調節を容易にするために ベンチュリー部反応帯 域及び後部反応帯の原料導入孔及び/又は酸素含有ガス 導入孔は防熱ジャケットを設けて挿入,引抜きが自在の 構造で取り付けられ また冷却水圧入噴霧器も同様に挿 入,引抜き自在構造になっている

燃焼室における酸素含有ガスおよび燃料の供給量及び第3の導入孔からの酸素含有ガス及び/又は原料の供給条件および旋回方向などを適宜調節して 窒素吸着比表面積 (N_2SA) ストラクチャー(DBP, 24M, DBP) トルエン着色透

過度,比着色力,アグリゲート最多頻度値およびアグリゲートサイズ分布指数Zの異なるカーボンブラックを製造した。より詳しくは窒素吸着比表面積 (N_2SA) 及びヨウ素吸着量の制御は原料油導入量と導入酸化性ガス量の比率により調整を行い窒素吸着比表面積 (N_2SA) を大きくする場合又は粒子径を小さくする場合には酸素含有ガスの導入量を増し一方窒素吸着比表面積 (N_2SA) を小さくする場合又は粒子径を大きくする場合には酸素含有ガスの導入量を減らして制御した

【0034】また比着色力、24M、DBP、アグリゲートサイズ分布及びZ値の制御は主として反応室11における流動状態すなわち反応室に導入する酸素含有ガス導入量特にNo.2、3導入孔から導入する燃料量と燃焼室2に設置したNo.5、6、7、8、9、10導入孔から導入する酸素含有ガス及び/又は燃料油とベンチュリー部反応帯11に設置したNo.12、13、14、15導入孔から導入する酸素含有ガス又は原料油導入量及びベンチュリー後部反応帯(反応室)18に設置したNo.16、17から導入する酸素含有ガス又は原料油導入量を調節することによって行ったなおNo.12、13、14、15の導入孔位置は模式的に表したもので具体的には反応帯11のベンチュリー部のいずれの位置に設定することも可能でこの流動変化による効果は特にNo.12、13、14、15のいずれかの導入孔をベンチュリーの最狭径部に設置して原料油を導入した場合に顕著である

【0035】また単に酸素含有ガス量の調節のみでな く No.5■10導入孔からの燃料供給量を調節して ベンチ ュリー部での撹拌効果を増大させることによってもアグ リゲートサイズ分布及びZ値を調節することができる す なわち燃料供給量が増加するとベンチュリー反応帯での 流速とガスの密度が増大するために撹拌効果が顕著にな るためで このような方法もアグリゲートサイズ分布及 びZ値を調節するために有効な手段となる さらにこれに 加えて原料油の導入位置も大きな制御因子となってい る すなわちベンチュリー部の入り口に近い個所で原料 油を導入した場合には ベンチュリー部の燃焼ガスの流 動速度 密度が増大した状態で原料を導入することとな り このような手段によってもアグリゲートサイズ分布 及び2値は小さい側に移動し 逆に原料油の導入をベンチ ュリー反応帯域よりも下流側に移動した場合には撹拌効 果が不十分になる結果 アグリゲートサイズ分布及びZ値 は大きくなる傾向がある ただし 原料油の導入孔は1箇 所に限定するものではなくこれらの数箇所から分割して 導入することもでき 副次的に導入する酸素含有ガスに ついても同様である このため表1,2に示した『原料油主 導入位置』とは製造炉において最も前方の導入孔の位置 をいう なおベンチュリー後部反応室18の前半部分に酸 素含有ガス及び/又は燃料流体を導入するための少なく とも2個の導入管16,17が設けられているが この導入管 はトルエン着色透過度を最終的に調節することを主な目 的とするもので 通常の反応条件においてこの導入管か

ら酸素含有ガスのみを導入すると予期しない酸化反応が 急速に生ずることになる

【0036】なおアグリゲートサイズ分布及びZ値の調節は反応継続兼急速冷却室19での冷却水圧入噴霧位置を調節することによっても行うことができるすなわち噴霧位置を炉の前方に設定すれば反応室領域は縮小しまた噴霧位置を炉の後方に移動すれば反応室領域は拡大することになるからであるさらにアグリゲートサイズ分布及びZ値の調節は冷却水圧入量によっても可能であることが経験的に知られているすなわち冷却水量が増加すると反応ガスの温度が下がる結果反応ガス量は小さくなるがその一方で導入水に起因して発生する水蒸気量が増加する結果全体としてのガス量は導入水量の微妙な調節によっても達成できることになる

【0037】原料油としては比重(15/4℃)1.130、動粘度16.8cSt(50℃) 残留炭素9.5% 初留点202℃,BMC1(米国鉱山局の相関指数でこの値が高いほど芳香族性が高い)160の性状を有する炭化水素原料を使用した また燃料油としては比重(15/4℃)0.980の性状を有する軽質炭化水素原料,例えばナフサ又は灯油を使用した しかし原料油,燃料油はここに挙げた特性のものに限定されるものではなく 原料油としては石油蒸留残渣油,熱分解残渣油が また燃料油としては前記原料油又は天然ガス等のものを生産者で自由に選択して使用することができる

前記の原料油及び燃料油を使用して 前記カーボンブラック製造条件により製造した各種カーボンブラックの製造条件及びこの条件により製造したとき得られるカーボンブラックの特性を表1,2に示す

なお沈降分析によるカーボンブラックアグリゲートサイズの測定は英国 Joyce Loebl社製 Disk Centrifugeを使用して以下の測定条件及び手順に基づいて行った。

【 O O 3 8 】ソフト系カーボンブラックの場合には若干の非イオン系界面活性剤を加えた30%メタノール水溶液中に0.05■0.1%のカーボンブラックを加え 超音波処理を施して完全に分散させたものを測定試料とする Disk Centri fuge中に25容量%グリセリン水溶液をスピン液として15■30mlを注加し 回転ディスクの回転数を6000rpmとして 0.1■0.5mlの純水を注加して常法によりバッファラインを形成させた後 上記カーボンブラック分散試料液の0.2■0.3mlを注加する

分散液の注加と同時に記録計を作動させ 回転ディスクの外周近傍の一定点を沈降によって通過するカーボンブラックアグリゲートの量を光学的に記録して その量を時間に対するヒストグラムとして記録する。一方,ハード系カーボンブラックの場合には回転ディスクの回転数を8000rpmとし 注加するカーボンブラック分散試料液を0.02■0.03mlとする。

【0039】ストークス相当径dの計算は以下のように

する。この分析装置は回転する円盤上に試料液を滴下して円盤の外周近傍の一定点を沈降により通過するカーボンブラックアグリゲートの量を吸光度として光学的に測定し この測定量を時間に対する連続曲線として図1のように記録する 沈降時間から前記

【数2】により ストークス相当径に換算すると図1に示すようにカーボンブラックアグリゲート相当径とその頻度(数光度)の対応曲線が得られる 沈降時間を下記式によりストークス相当径に換算しカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径とその頻度のヒストグラムを得る。遠心沈降分析法によって与えられるストークス径d(nm)は次式で与えられる

[0040]

【数14】

[(6.299×10 9 × $_{9}$ × $_{1}$ × $_{1}$ × $_{1}$ × $_{1}$ × $_{2}$ ×($_{1}$ p $_{1}$ - $_{2}$)] $^{0.5}$ この式において $_{2}$ の式において $_{2}$ の式において $_{3}$ は測定用カーボンブラック懸濁物分 散用液体の粘性係数(センチボイズ)を $_{1}$ Rは $_{1}$ 1 $_{2}$ ($_{1}$ - $_{2}$) ただし $_{3}$ 1 $_{3}$ 1 $_{4}$ 1 $_{5}$ 1 $_$

【数15】

[(6.299× 10^9 × η ×R)/ ${N^2$ × $(\rho p - \rho \iota)}]^{0.5}$ は測定用カーボンブラック分散用液体の密度(g/cc)を t は沈降に要する時間(分)を dはストークス相当径(nm)を 表す ただしカーボンブラック懸濁物の測定温度,ディスクの回転数及び分散液量を一定とすると tを除く各項は 定数となるので ここでKを

【数14】のように定義すると

【数2】が得られる

【 O O 4 1 】例えば スピン液を25容量%のグリセリン 水溶液25mlとし 測定温度を25℃,回転ディスクの回転数を6000rpmとした場合にはKの値は792.0となる。またスピン液として蒸留水17.5mlを注加し、測定温度を20℃とし 回転ディスクの回転数を8000rpmとした場合には280.5となる。従って 表1におけるDstは図2におけるDst(mode)であり

【数7】は図2における

【数3】と

【数4】から求められる

【数6】であり

【数17】

 $\triangle Dst = [D^{L}_{50} - (Dst)^{2}/(D^{L}_{50})]$

によって求められる なお

【数3】は

【数18】

e (Z/0.84932) ×Dst

で与えられる

その他のカーボンブラックの試験方法は以下の方法によ

った。

(3)24M4 DBPについてはASTM D3493-88

(1)ヨウ素吸着量,DBP吸収量,比着色力,トルエン着色透 過度の各項目についてはJIS K6221 1982 【0039】 【表1】

(2)窒素吸着比表面積についてはASTM D3037-88のB法

| | | | 11220級 | | | | | 1135.級 | | | | | N550級 | | |
|---------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|---------|--------|
| | 実施例 | 医例 | 比較例 | 144 | 盛夜 | 寒 | 実施例 | 比 | 比較例 | 医安 | 実施例 | 100 | 五 | 比較例 | 医女 |
| | | 2 | EQ. | 4 | 從來品 | 5 | 6 | 7 | 50 | 徐米昭 | 6. | 10 | 11 | 12 | 徐米品 |
| [原料油導入量(kg/fir] | 2,000 | 2, 200 | 2, 000 | 2, 000 | | 2, 000 | 2, 300 | 2, 070 | 2, 000 | | 2, 000 | 2, 100 | 2, 000 | 2, 000 | |
| 原料抽主導入位置: | | | | | | | | | | | | | | | T. T. |
| インチュリー人ロより 下部無行(mm) | 200 | 250 | 250 | 300 | | 230 | 230 | 230 | 230 | 4 | 230 | 200 | 230 | 230 | |
| 原料油子蒸溫度(°C) | 250 | 250 | 250 | 250 | | 200 | 200 | 200 | 200 | | 200 | 200 | 200 | 200 | |
| 燃焼室導入燃料量(Rg/Er) | 00 ⁵ | 450 | 400 | 400 | | 300 | 300 | 230 | 250 | I | 230 | 280 | 215 | 235 | |
| 燃焼室導入空気費(Ig/Ir) | 9,000 | 9, 400 | 8, 000 | 8, 600 | | 5, 400 | 6, 100 | 5, 000 | 4,400 | | 4, 000 | 3, 900 | 3, 600 | 3. 300 | |
| 反応室導入空気量(Ig/hr) | 2, 250 | 3, 000 | 3, 260 | 3, 700 | | 1, 160 | 1, 730 | 1,850 | 2, 280 | | 1, 500 | 1,860 | 1,860 | 2, 200 | |
| 導入孔 No. 12(正接) | 2,000 | 2, 300 | 810 | J | | 763 | 1, 135 | 400 | 1 | | 1, 100 | 1, 200 | 430 | J | |
| No. 18(影練) |] | 700 | 780 | 2, 230 | | - | 009 | 480 | 600 | | 400 | 1 | 540 | 820 | • |
| 導入孔 No. 14(正接) | 250 | 1 | 750 | I | | 400 | | 500 | 790 | | j | 460 | 200 | 740 | |
| No. 15(逆接) | 1 | J | 920 | 1, 470 | | 1 | } | 470 | 890 | | ļ | ١ | 380 | 610 | |
| No. 15, 17孔導入空気量 | J | |] | | | 1 | - | | 1 | | J | l | 1 | 30 | |
| 님 | 棌 | 年 | 觀 | 本和 | たカ | 3 | 米 | 7 5 | 4 4 | 0 | 惰 性 | | | | |
| 釜紫吸着比表面積(1,1/8) | 115 | 118 | 117 | 118 | 115 | 15 | 9.6 | 76 | LL | 14 | 42 | 48 | 41 | 40 | 40 |
| ョウ紫吸着量(mg/g) | 121 | 120 | 118 | 121 | 118 | 73 | 72 | 70 | 15 | 10 | 40 | 41 | 42 | 44 | 43 |
| DBP吸収量(a1/100g) | 114 | 113 | 115 | 114 | 113 | 123 | 122 | 124 | 126 | 124 | 109 | 111 | 713 | 112 | 110 |
| 24M4DBP吸収量(m1/100g) | 97 | 35 | 99 | 1.6 | 92 | 98 | 94 | 95 | 87 | en 69 | 78 | 81 | 82 | 83 | 80 |
| 比蒙色力 | . 118 | 117 | 115 | 117 | 117 | 100 | 98 | 101 | 100 | 96 | 68 | 67 | 63 | 65 | 65 |
| Dst(nm) | 102 | 108 | 107 | 110 | 103 | 134 | 132 | 133 | 135 | 130 | 230 | 208 | 215 | 168 | 223 |
| D'so(nn) | 158 | 139 | . 183 | 150 | 184 | 202 | 190 | 222 | 173 | 228 | 338 | 298 | 254 | 218 | 585 |
| ΔD s t (nm) | 9.2 | 55 | 120 | 68 | 126 | 89 | 92 | 80 | 104 | 7.4 | 156 | 145 | 182 | 129 | 130 |
| Z(-) | 0.370 | 0, 300 | 0.454 | 0, 282 | 0, 492 | 0, 350 | 0.310 | 0.435 | 0.210 | 0.477 | 0.330 | 0.305 | 0. 423 | 0. 221. | 0, 459 |
| トルエン着色透過度(%) | 88 | 99 | 98 | 98 | 88 | 8 | \$2 | 8.8 | 88 | 92 | 16 | 18 | 16 | 78 | 7.0 |

[0040]

【表2】

| | 選択 | 従来品 | - | | ٠ | | | | - | | | | | | 23 | 17 | 63 | 19 | 9 | 318 | 240 | 353 | 0, 449 | ន |
|--------|------------|-----|---------------|-----------|------------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|----------------|------------|----------------|-----|------------------|----------|----------------|--------------|-----------------|---------------------|--------------|---------|----------|-------------|--------|--------------|
| | <u>8</u> | 24 | 2, 000 | 67.0 | 200 | 130 | 2, 000 | 1,630 | ļ | 680 | 1 | 880 | 5. | | 02 | 19 | 62 | 19 | 38 | 322 | 416 | 167 | 0. 218 | 99 |
| 11754級 | 比較例 | 23 | 2, 000 | 026 | 200 | 100 | 2, 300 | 1, 270 | 300 | 330 | 300 | 340 | J | | 21 | 17 | 61 | 61 | 07 | 280 | 383 | 178 | 0.433 | SS. |
| | 実施例 | 22 | 2, 150 | 006 | 200 | 180 | 2, 900 | 1,060 | 750 | 1 | 310 | l | | | 21 | 18 | 9 | 60 | 39 | 318 | 462 | 243 | 0.318 | 2 |
| | 実 | 21 | 2,000 | 67.6 | 3 8 | 130 | 2,800 | 820 | 620 | 200 | | 1 | ١ | 特性 | 20 | 18 | 51 | 90 | 4: | 313 | 474 | 267 | 0.353 | 82 |
| | 選友 | 從来品 | | | | | | | | | | | | 0 4 | 7 7 | 23 | 20 | 20 | 46 | 300 | 201 | 821 | 0.435 | 22 |
| | 交例 | 07 | 2, 000 | 086 | 200 | 120 | 2, 000 | 1, 760 | | 058 | 230 | 630 | 50 | ň | 77 | 22 | 51 | 20 | 43 | 300 | 877 | 138 | 0.193 | 8 |
| 17.62級 | 北較例 | 18 | 2, 000 | 6 | 200 | 115 | 2, 400 | 1, 360 | 370 | 390 | 320 | 280 | , | ブラ | 87 | 22 | 52 | 51 | 47 | . 310 | 533 | 353 | 0. 451 | 8 |
| | E(P) | 18 | 2, 300 | 066 | 000 | 82 | 2, 500 | 1,800 | 1, 320 | 1 | 480 | | j | * | 23 | 23 | 52 | 52 | 47 | 285 | 410 | 212 | 0, 308 | 53 |
| | 実施例 | 17 | 2, 000 | 6.00 | 200 | 138 | 2, 800 | 980 | 700 | 280 | 1 | 1 | 1 | 1 | 23 | 22 | ັ້ງຊ | 50 | 48 | 330 | 484 | 274 | 0.843 | 55 |
| | 数原 | 統米品 | | | | | | | | | | | | たカ | 26 | 25 | 87 | 69 | 17 | 022 | 361 | 997 | 0.420 | 60 |
| | ※ | 16 | 2, 000 | 166 | 200 | 2 2 | 3,000 | 1, 400 | ļ | 420 | 220 | 680 | 99 | され | 25 | 28 | 3 | 10 | 46 | 315 | 399 | 120 | 0, 200 | 80 |
| N660級 | 光核色 | 15 | 2, 000 | G | 200 | 160 | 2,270 | 1,080 | 250 | 260 | 300 | 270 | 1. | 製品 | 23 | 24 | 88 | 7.0 | 50 | 300 | 488 | 301 | 0.410 | 0.2 |
| | (A) | 14 | 2, 000 | 000 | 300 | 300 | 3, 400 | 1, 250 | 650 | 470 | 130 | 1 |] | ir kr | \$ 2 | 25 | 88 | 70 | 48 | 230 | 325 | 162 | 0,294 | 65 |
| | 突施例 | 13 | 2, 010 | 900 | 000 | 150 | 3, 300 | 1,050 | 820 | 1 | 630 | 1 | 1 | 然 | 25 | 24 | 87 | 12 | 50 | 260 | 382 | 205 | 0, 326 | 10 |
| | | | 原料准導入量(kg/hr) | 原料油主導入位置: | インチュー人はより、所述に「mil」 西常、社会教治・神/で) | 张作品,1 66 mg (C) 数件容易 (Kr/Hr) | 燃焼室導入空気量(Xg/llr) | 反应室導入空気量(Kg/ftr) | 導入孔 No. 12(正接) | No. 13(逆擬) | 導入孔 No. 14(正接) | ł. | io. 16, 17孔導入空気量 | 4 | 窑素吸着比表面潜(m²/g) | ョウ紫吸着量(ng/g) | DBP吸収量(m1/100g) | 24H4JBP吸収量(11/100g) | 光を 色力 | Dst(na) | D'so(nm) | ΔD s t (nm) | Z (-) | トルエン雑色感過度(%) |

【0041】カーボンブラックをバンバリーミキサーを 使用して 表3に示す配合処方でゴム配合し、得られたゴ ム組成物の測定試験を表3に示す測定条件で実施した結 果を表4,5,6に示す 【0042】 【表3】

ゴム配合処方と試験条件

| | 天然ゴム配 | ₫¤ | SBR1500配合 | 급 | SBR1712配合 | 40 | E P D M | 配合 |
|----------------|---------------|--------|-------------|--------------|----------------------------|---------|---------------|------|
| | 天然ゴム(188#1) | 100 | SBR1500 | 100 | SBR1712 | 137. 5 | EPDM | 100 |
| | カーボンブラック | 30 | カーボンブラック | 50 | カーボンブラック | 99 | カーボンプラック | 100 |
| | 芳香族系法 | 10 | 芳香族系述 | 5 | | | パラフィン系袖 | 7.0 |
| | ステアリン酸 | erà | ステアリン酸 | 1.5 | ステアリン酸 | ĭ | ステアリン酸 | 1 |
| | 田島中 | ניט | 亜鉛華 | 7 | 亜鉛華 | 5 | 華锐華 | 5 |
| | いる | 2.5 | 乾黄 | 2 | 京 | 1.5 | 硫黄 | I. 5 |
| | 伝送型(MBTS) | 9.0 | 促進剤(CZ) | 7 | 促進剤(CZ) | 1.75 | 促強型(TS) | 1.0 |
| | 老化防止剂(IPPD) | 1 | 老化防止剤(D) | , , , | | | 促進剂(用) | 1.5 |
| | √ 0 | 172.1 | 和 | 164.5 | 和 | 211. 75 | 和 | 280 |
| 配合手頭 | ASTMD3184檔规 | 遊 | ASTMD3186海拠 | 等拠 | ASTMD3185準拠 | 自模 | ASTMD3568準拠 | :拠 |
| 加强留限 | 1450 30 | 30分 | | | | | | |
| 2. ゴム試験条件 | | | - | | | | | |
| ムーニー粘酸 | ML1+4 (130°C) | 30.0) | | | | | ML1-4 (100°C) | ٥,۵) |
| ムーニースコーチタイム | (130°C) | อ | t5L (135°C) | ១ | t5L (145°C) | (၁ | 1281) 121 | ဌာ |
| 硬さ | JIS K6253雄柳 | 53準拠 | | | | | | |
| 引張応力, 引張強度及び伸び | JIS K6 | 251 準拠 | | | | | | |
| 反発弹性 | レジノエンステスター使用 | スター使り | 英国規格 (BS | 7 806 | 48億拠) | | • | |
| 発熱度 | ASTMD6284数 | 3 堆机 | - | | | | | |
| 磨好铁路 | ルンボーン摩格状路構体田 | 子路溝伍 | リ光が海ブーロン 日 | PR# RON | スコップ級95%(IBR#8の選作権に対する予数)、 | _ | | |

[0043]

| | | 桜桜 | 51 | 8,4 | చి | 152 | 265 | 460 | 99 | 19.6 | 73 |
|-------------|-------|----|---------------|------------------|----------------|------------------|---------------|-------|------|--------|----------|
| | | 13 | 23 | 8. 4 | . 84 | 152 | 250 | 460 | 99 | 19.3 | 70 |
| | N550級 | 11 | 42 | 8, 1 | 64 | 148 | 251 | 480 | 68 | 19, 2 | 71 |
| | | 10 | 52 | 7.8 | 63 | 151 | 270 | 470 | 67 | 18.8 | 77 |
| | | 6 | 21 | 7.6 | 63 | 153 | 281 | 460 | 67 | 18.7 | 73 |
| | | 英斑 | 88 | 8.1 | 68 | 172 | 265 | 420 | 57 | 23, 5 | 100 |
| (II | | ∞ | 63 | 8. 6 | 67 | 160 | 263 | 440 | 58 | 23, 2 | 88 |
| 2 | N351級 | 7 | -88 | လ လ | 83 | 165 | 258 | 440 | 57 | 22.8 | 102 |
| 4 | | ۍ. | 88 | 8,3 | 89 | 166 | 254 | 440 | 58 | 23.3 | 105 |
| ת | | r. | 63 | 8, 2 | 88 | 168 | 268 | 4.50 | 58 1 | 23.1 | 105 |
| * | | 政政 | 69 | 8. 5 | 68 | 145 | 285 | 460 | 52 | 26. 8 | 120 |
| 45 % | | 4 | 2 | 8.8 | 88 | 148 | 273 | 480 | 53 | 26.5 | 115 |
| Ж | N220級 | ~ | 70 | 8. 6 6. | \$7 | 146 | 281 | 450 | 52 | 25.8 | 118 |
| | | 63 | 23 | 80 | 88 | 145 | 287 | 460 | 53 | 25.5 | 123 |
| | | 1 | 89 | 8.4 | 89 | 147 | 280 | 430 | 53.1 | 25, 2 | 121 |
| | | | ムーニー粘度(JL1+4) | 4-:-23-f944(t5L) | 働な(JIS) | 300%引張応力(Kg/cm*) | 3 張強さ(Kg/cm²) | 毎5(%) | 反発彈性 | 発熱度(で) | 耐摩耗指数(%) |

| | | | N660級 | | | | | N762級 | | | | | N754級 | | |
|------------------|------|---------|---------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|---------|
| | 13 | 13 14 | 15 , 16 | 16 | 聖女 | 17 | 18 | 19 | 20 | 選友 | 21 | 22 | 23 | 2.4 | 対照 |
| ムーニー粘度(川1+4) | 44 | 43 | 42 | 45 | 45 | 39 | 9 | 41 | 40 | 41 | 0.7 | 36 | 41 | 05 | 41 |
| 3-:-13-44/4(tEL) | 9.5 | 9,3 | 10.0 | 10.3 | 9,8 | 9.0 | 9.8 | | | 9.5 | 9.6 | 9.5 | 9.8 | 8.6 | 10.0 |
| 硬 ま(JIS) | 28 | 99 | 99 | 53 | 58 | 57 | 51 | 56 | 53 | 99 | 58 | 56 | 98 | 55 | 57 |
| 300%引导広力(Kr/cm*) | 138 | 136 | 133 | 129 | 135 | 116 | 112 | 112 | 113 | 115 | 100 | 102 | 101 | 102 | 100 |
| 引張強さ(Kr/cm²) | 261 | 253 | 255 | 250 | 256 | 258 | 345 | 247 | 250 | 250 | 248 | 245 | 240 | 244 | 238 |
| | 460 | 480 | 490 | 480 | 200 | 480 | 490 | 200 | 520 | 200 | 460 | 450 | 480 | 490 | - 500 |
| 反発彈性 | 1. | 72 | 72 | 7.1 | 7.1 | 72 | 73 | 73 | 72 | 7.2 | 13 | 73 | 14 | 72 | 73 |
| 梁熱磨(C) | 14.8 | 12 | 15.2 | 155 | 16.0 | 14.1 | 14.0 | 14.2 | 14.0 | 14.6 | 14.6 | 14. 7 | 14.8 | 15.0 | . 15. 3 |
| 耐磨粘指数(%) | 28 | 57 | 38 | 56 | . 58 | 51 | 52 | 25 | 48 | 52 | 52 | 52 | 51 | 25 | 8 |

[0045]

| | | | S | BR 1 | 7 | 7 7 | な | √ 11 | | | d E | Ω | M ゴム 配 | よ 関 | ₽ |
|------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------------|-----------|-------|----------|------|--------|--------|------|
| | | | N220粒 | | | | | 1 : = | | Γ | | | N550級 | | |
| | 1 | 2 | - | 7 | 選安 | 2 | 9 | 7 | 50 | 女照 | 6 | 10 | 11 | 12 | 選友 |
| ムーニー料(を)11.1+4) | ₹2. 4 | 52. 8 | 52. 5 | 53, 0 | 87.3 | 6.84 | 47.8 | 48.2 | 47.8 | 46.6 | 48.1 | 45.8 | 45.3 | 46.7 | 45.2 |
| 6-5-75-79/4(t5L) | 7.8 | 8,0 | 8, 1 | 8 | 7.6 | 7.2 | 7. 3 | 1.4 | 7.5 | 7.6 | 6.6 | 6.5 | 6.8 | ج د | 8.8 |
| 陳去(118) | 61 | 19 | 61 | 8 | 61 | 83 | 63 | 82 | 63 | 82 | 70 | 7.0 | 2 | 7 | 71 |
| 3.1%引張吃力(Kg/cm²) | 120 | 123 | 121 | 1.8 | 111 | 160 | 181 | 163 | 158 | 155 | 150 | 153 | 152 | 120 | 148 |
| 4 標础含(Kg/cm²) | 257 | 245 | 878 | 239 | 241 | 257 | 251 | 828 | 236 | 236 | 148 | 160 | 146 | 168 | 168 |
| (#) | 550 | 560 | 570 | 560 | 200 | 490 | 480 | 480 | 510 | 500 | 370 | 360 | 360 | 360 | 350 |
| 反発谱符 | 18,4 | .8.5 | 18, 3 | 18.8 | 18.7 | 23. 2 | 23.4 | 23.2 | 23, 5 | 23. 3 | 58, 8 | 58. | 58. | 28. | 59.8 |
| 彩製度(で) | 42.8 | 42. 2 | 43.3 | 43.0 | 43.3 | 40.9 | 41.2 | 41.5 | 41.0 | 41.5 | 39, 1 | 39.5 | 35. 4 | 40.8 | 40.3 |
| 距極禁指数(名) | 118 | 97.7 | 877 | 112 | 114 | 104 | 103 | 100 | 100 | 102 | 1 | 1 | j | , | } |
| 黄田衛衛(スウェル(%)) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | I | J | | - | 1 | 33 35 | 53 | 96 | 5 | 88 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |

| VRRINGS | | | |
|---------|----------|-------|----------|
| | 1660级 | 3660級 | 660級 |
| | 15 16 | | |
| 38. 5 | | 39.0 | |
| 00 | <u> </u> | 80 | <u> </u> |
| 1 | ļ., | 89 | ļ., |
| 148 | ۱_ | 150 | _ ا |
| 145 | L | 158 | L |
| 330 | L | 320 | L |
| 60.3 | 60.2 | 80.2 | - |
| 34 | L | 33.4 | ╀ |
| 1 | 85 | 85 85 | _ |

ら導入した場合の例で これらの実施例から明らかなように原料油を炉内反応域のガス流速及び密度の大きい状態の箇所に導入することによってZ値を一定の範囲に限定することができる

【0047】これに対して比較例3,7,11,15,19,23はZ値が規定範囲の上限を越える場合の例でこの例では燃焼室導入空気量と反応室導入空気量の比率は対応する実施例に比較すると小さくすなわち総空気量は同一であるが反応室導入空気量は実施例に比較して少なくかつすべての反応室導入孔から少量の空気量をほぼ均一に導入した場合である一方反応室導入空気量をさらに少なくした上反応室後部から空気を導入するようにすると比較例4,8,12,16,20,24に示すようにZ値は著しく小さくなり規定値の下限を外れてしまうことになる

【 0 0 4 8 】(2)次にZ値とゴム配合特性の関係について みてみると 表2の天然ゴム配合, SBR1500ゴム配合, SBR1 712ゴム配合において 2値が規定範囲内に存在するハー ド系カーボンブラック(N220級とN351級品)の実施例1,2 及び5.6では反発弾性を同一レベルに維持しながら耐摩 耗性が大幅に向上している状況がわかる なお一般に反 発弾性に代表されるゴムのヒステリシス特性は耐摩耗性 と反比例する関係にあるが この特性のどちらかのみの 向上は従来技術によって容易に達成することができた またゴム配合物の補強性の指標として一般には300%モ ジュラスが挙げられるが 300%モジュラスが増大すると それに付随して耐摩耗性も増加する傾向があることは公 知であるから 反発弾性と耐摩耗性の両立効果が成立す る条件としては300%モジュラスがほぼ一定の条件下に おける反発弾性と耐摩耗性の関係をもって評価しなけれ ばならない

【0049】これに対してZ値が規定範囲を上回る比較例3,7においてはいずれのゴム組成物においても反発弾性の向上は認められるものの耐摩耗性を対照品である通常の生産品レベルに維持することができていないまたZ値が規定範囲の下限以下になる比較例4,8では補強性の向上すなわち耐摩耗性の向上は維持できるが反発弾性の低下を招くことになり耐摩耗性とヒステリシス特性の二律背反特性を満足することはできない

【 O O 5 O 】またいわゆるソフト系品種であるN550,N66 0,N762,N754級品については実施例9.10,13,14,17,18,2 1,22において反発弾性を対照品の従来製品と同等レベルに維持しつつ各ゴム配合組成物の300%モジュラス及び引張特性で代表される補強性を向上させることができさらにEPDMゴム配合組成物の押出特性を有意に改善することができる

一方 比較例11,15,19,23はZ値が下記式の規定範囲の上限を越える例で 引張強さ等の補強的特性を従来対照品レベルに維持することができない ソフト系品種にあってはハード系品種の場合と相違して Z値の補強性への寄与が大きくなっているという特徴がある さらに比較例12,16,20,24はZ値が下記式の規定範囲の下限以下の場合で引張強度等の補強性の向上は維持できるものの押出特性が劣化している 0.385-(0.0005×N₂SA)≥Z

 $\geq 0.218 - (0.0005 \times N_2 SA)$

【0051】なお以上のZ値を制御する場合において Z値を小さくすることにより所望のゴム配合特性を顕著に向上させるためにはZ値以外のカーボンブラックの他の物理化学的特性との関係についても考慮しておく必要がある 例えば ソフト系カーボンブラックにおいてはまずJIS K6221 6.2.4に規定されているトルエン着色透過度は少なくとも30%以上であって75%未満を維持するように製造条件を設計する必要がある トルエン着色度をかかる範囲に限定することにより 配合ゴム組成物の加硫特性 例えばムーニースコーチタイムを短くすることが

でき この結果ゴム製品成形時の型流れを防止するとともに 加硫工程での作業性を改善することができる ただし トルエン着色透過度が30%に達しない場合は配合ゴムの汚染性が大きくなり好ましくない結果を招来するまた ハード系カーボンブラックにおいてはトルエン着色透過度を低くすることは ムーニースコーチタイムが短くなることになり加硫ゴムの焼け現象を生ずるという不都合を生じるため 少なくとも75%以上を維持できるような製造条件の設計をする必要がある

【0052】次にヨウ素吸着量と窒素吸着比表面積の比 (IA/N₂SA)は0.90ないし1.10の間にあることが必要で このような限定要件がクリヤーできるような製造条件の設計をする必要がある ヨウ素吸着量は分子量の大きいヨウ素を吸着媒体として使用しているために カーボンブラック表面がタール状未分解物質などにより著しく汚染されていると異常に低い値を与える場合があり ヨウ素吸着量と窒素体着比表面積の比(IA/N₂SA)が小さいカーボンブラック 特に粒子径の小さいハード系のカーボンブラックをゴムに配合すると焼け現象を生じ易く また分散不良を生じる原因になるからである

【0053】一方ヨウ素吸着量と窒素吸着比表面積の比(IA/N₂SA)が大きいカーボンブラックはカーボンブラックのミクロ構造の発達が不十分であるために窒素吸着量が少なかったり あるいは表面性状に異常があるためにヨウ素がカーボンブラック表面に吸着される以外の要因で消耗することによって起こるものと考えられかかるカーボンブラックをゴムに配合した場合にはゴムとの結合が不十分となる結果 補強性の劣化につながり好ましくないことになるからである

[0054]

【図面の簡単な説明】

【図1】遠心沈降分析によりカーボンブラックアグリゲートを測定した場合の経過時間と吸光度との関係を示す測定曲線の一例である

【図2】図1に示した曲線においてアグリゲートのストークス相当径の対数と頻度値の関係をプロットしたものである

【図3】本願発明カーボンブラックの製造に用いられる装置の一例を示す縦断面図である。

【図4】図3のA部分の拡大断面図である。

【図5】図3のB部分の拡大断面図である

【図6】図3のC部分の拡大断面図である

[0055]

【符号の説明】

- 1 二流体バーナー
- 2 燃焼室
- 3,4 酸素含有ガス導入孔

5■10 酸素含有ガス及び/又は燃料導入孔

11 ベンチュリ部反応帯域

12■17 酸化性ガス及び/又は原料導入孔

18 後部反応室

21■27 冷却水圧入噴霧導入孔

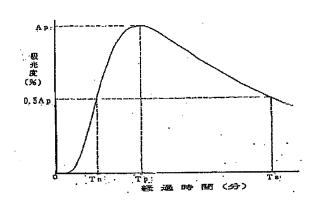
19 反応継続兼冷却水圧入帯域

20後部連結管【数16】

 ρ L

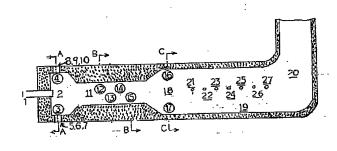
【図2】

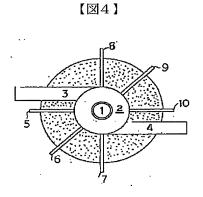
【図1】



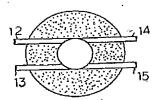
Ap 数 发度 (%) 0:5Ap D*so Dst, D*so (mede) LoseD (nm)

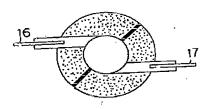
【図3】





【図5】





【図6】